

湖南石门雄黄矿床成矿流体 演化与成矿作用

姚超美* 熊先孝 刘昌涛

(化工部化学矿产地质研究院, 河北涿州)

提 要: 对湖南石门雄黄矿床流体包裹体进行了详细研究, 得到气液包裹体均一化温度为 270~78℃, 盐度为 1.19%~16.03% NaCl。对与雄黄、雌黄共生方解石包裹体的氢、氧同位素进行了测定, 得到 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 -6.8‰~-5.7‰、 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 -55‰~-47‰, 表明成矿流体主要为古大气降水, 并混入了建造水。计算了成矿流体盐度、密度、压力以及成矿环境的 Eh 和 pH 等物理化学参数, 为探讨雄黄矿床成矿作用提供了依据。

关键词: 流体包裹体 成矿作用 雄黄矿床 湖南石门

石门雄黄矿床位于湘西北联合弧形构造之东西向线形紧密褶皱带的磺厂背斜中段, 沿磺厂背斜轴部至两翼, 地层由寒武系上统、奥陶系至志留系依次展布。磺厂背斜及与之轴向近于平行的两条压扭性断裂组成了该区基本构造格架。区内无侵入岩出露, 而岩溶角砾岩与硅质岩广泛分布, 空间上呈岩溶角砾岩上覆硅质岩、下伏雄黄矿体的垂直变化规律。区内岩石蚀变强烈, 近矿围岩蚀变主要有方解石化、雄(雌)黄矿化、炭化, 次为硅化、黄铁矿化, 此外还有少量泥化蚀变矿物绢云母、绿泥石、高岭石等。

本文主要通过对矿床流体包裹体及稳定同位素的研究, 阐明沸腾作用及混溶作用与成矿的关系。

1 流体包裹体特征

1.1 包裹体特征及均一温度

通过矿(岩)石包裹体镜下观察, 发现本矿床流体包裹体十分丰富, 其中以方解石和晶簇状雄黄中最为发育, 多密集, 或带、或群或呈片状分布。包裹体大小一般为 10~30 μm , 多数大于 20 μm , 少数达 100 μm 或更大。包裹体形态有负晶状或不完全负晶状、长管状、弯管状、网格状、文象状、椭圆状等, 形态一般较规则, 多数沿包裹体长轴方向平行排列。

据常温下包裹体相态组成, 可将原生包裹体划分为液体单相包裹体和气液二相包裹体两大类: ① 液相包裹体, 在雄黄、方解石、雌黄和石英中均可见到, 大小在 8~65 μm 之间, 一般 20~30 μm ; ② 气液包裹体, 由气相+液相组成, 气液比相差悬殊, 为 3%~40%, 平均 11%。包裹体大小在 3~80 μm 之间。

对本矿床雄黄、雌黄、方解石和石英 4 种矿物作了 66 件包裹体均一温度测定, 结果见

* 姚超美, 女, 31岁, 工程师, 矿床地质专业。邮政编码: 072754

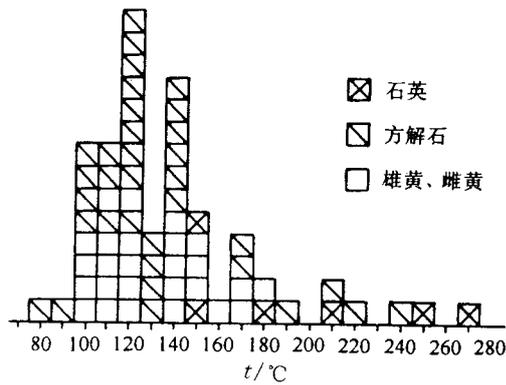


图1 流体包裹体均一温度直方图

图1。实验结果表明本矿床的成矿温度具有以下特点：

(1) 均一化温度分布范围为 270~78℃。其中石英 270~145℃；雄黄和雌黄为 177~97℃，平均 130℃；与雄黄和雌黄共生的方解石温度范围变化大，从 239~78℃，平均 130.2℃。

(2) 成矿流体的演化过程大致可划分为 3 个温度区间，与成矿阶段相吻合：① 早期硅化阶段并伴有弱矿化，形成浸染状矿石，温度为 270~180℃；② 中期主要矿化阶段，形成高品位状矿石与角砾状矿石，温度为 177~136℃；③ 晚期矿化阶段，出现晶簇状矿石，

温度在 124~90℃ 之间。

1.2 包裹体成分特点

表 1 列出了石门雄黄矿床流体包裹体的液相成分和气相成分。从中可以看出包裹体成分具有以下特点。

表 1 方解石包裹体成分

样号	液相成分/($\mu\text{g/g}$)					气相成分/(mol/kg)				
	Na ⁺	K ⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	CO	N ₂
154-3	27.27	12.73	0.45	66.24	3.80	49766	1017	0.1	26	32
198	12.9	4.61	0.86	38.90	2.05	4383	291	47	31	10

注：由中国地质科学院矿床地质研究所陶恭益、陈伟十分析

(1) 液相成分中，阳离子以 Na⁺ 为主，其次为 K⁺，阴离子以 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 为主，贫 F⁻。Na⁺/K⁺ (摩尔数比) 变化范围为 3.64~32.63，平均 11.727，F⁻、Cl (摩尔数比) 均小于 1，范围为 0.01~0.41，平均 0.27。

(2) 气相成分中，H₂O 占绝对优势，其次为 CO₂，此外还有少量及微量的 CH₄、CO、N₂ 等，CO₂/H₂O (摩尔数比值) 为 0.01~0.07，平均 0.03。

(3) 成矿流体的化学类型为 Cl-SO₄²⁻-Na-K-CO₂ 型水。

1.3 成矿流体的盐度与密度

对矿区内矿体中流体包裹体盐度进行了测定，表明成矿流体的盐度变化范围在 1.19%~16.03% NaCl，属于中—低盐度。从早期到晚期，成矿流体的盐度呈“马鞍形”，总体呈下降趋势，这是由于溶液中成矿物质的沉淀和低盐度的大气降水或地下水的加入而稀释。

成矿流体密度根据温度-盐度-密度的关系，采用 R J Bodnar (1983) 的 H₂O-NaCl 溶液公式^[4] 计算的。41 件样品计算结果表明，密度范围在 0.863~1.065 g/cm³，平均 1.005 g/cm³。

1.4 成矿压力

据流体包裹体均一温度、成矿流体盐度和密度资料，在 NaCl-H₂O 体系中、低盐度 $p-t-x$ 相图上 (E Roedder, 1980) 获得均一瞬间压力，石门雄黄矿床形成压力在 5.0~20 MPa 范围内，平均 13.6 MPa，为低压矿床。

2 流体包裹体稳定同位素特征

为了确定成矿流体来源，测试了二件与雄黄、雌内共生方解石包裹体的氢氧同位素组成，计算 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 δD 。 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值变化在 $-6.8\text{‰} \sim -5.7\text{‰}$ ， δD 变化在 $-55\text{‰} \sim -47\text{‰}$ ，在 $\delta^{18}\text{O}-\delta\text{D}$ 图上 (图 2)，样品的数据点落于靠近大气降水线的雨水-地热水区内，显示了该矿床成矿流体具有与古大气降水有关的地热流体特点，并混入了部分盆地建造水。

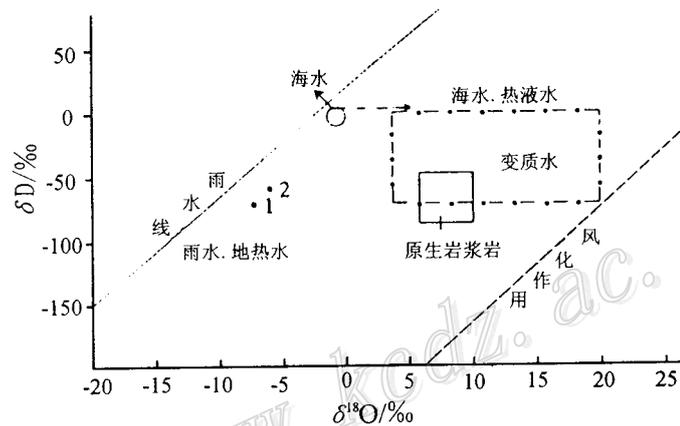


图 2 包裹体流体的 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ 图解

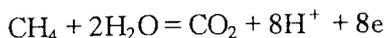
(原图据卢焕章等, 1990)

3 成矿流体的性质

3.1 成矿流体的酸碱度和氧化还原电位

根据 Crerar (1978) 提出的计算公式^[1]利用表 1 的包裹体气相和液相成分，求出石门雄黄矿床成矿流体的 pH 值为 4.67 和 4.43，该数据说明成矿时流体的酸性程度较高。

成矿溶液的 Eh 值计算是利用 CO₂-CH₄ 法，原理是：



$$Eh = E_T^0 + 2.48 \times 10^{-5} T \left(\lg \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CH}_4]} - 8\text{pH} \right)$$

式中， E_T^0 是 T 温度时的标准电位值，温度为 150℃ 时 $E_T^0 = 0.0927$ 。计算结果表明，本矿床古水热系统中溶液的 Eh 值为 -0.27 和 -0.26，属弱还原环境。

3.2 成矿流体的氧逸度

根据已测得的温度、压力和气体成分数据，在李秉伦等提供的 $\lg f_{\text{O}_2}-t$ 图解中^[2]，求得

$\lg f_{\text{O}_2}$ 分别为 -47.33 和 -49.47。从中可看出, 石门雄黄矿床成矿期热水溶液处于一种低氧逸度环境, 有利于砷的还原作用, 这与 Eh 值的研究结果一致。

4 成矿机理讨论

据涂光炽(1987)有关雄黄和雌黄在水热条件下溶解度实验表明, 雄黄和雌黄有如同 SiO_2 相似的性质, 随温度和压力增加其溶解度有增加的趋势, 雄黄溶解度总是大于雌黄; 随着温度降低, 溶解度迅速减小。这说明降温是引起矿质沉淀的重要因素, 成矿过程中温度的变化, 可以认为是由成矿流体因压力差沿裂隙向上运移过程中与冷的围岩发生热交换与下渗水大气混合所致。

流体包裹体研究表明, 在同一测温片中可见气液包裹体与含子矿物的(石盐或方解石)多相包裹体共同发育, 这说明成矿流体在成矿过程中发生过沸腾作用。而沸腾作用业已证明是金属沉淀的重要机制^[5], 一方面, 由于流体中部分气体组分的脱离, 提高了流体的金属浓度和盐度; 另一方面, 由于逸出的挥发组分主要为酸性气体, 如 CO_2 等, 流体的 pH 值增大, Eh 值改变, 导致金属沉淀。

矿床流体包裹体的氢氧同位素研究结果表明, 成矿流体是以大气降水为主的地热流体, 并混有盆地建造水。一方面含氧大气水的加入, 因氧化使含 H_2S 的成矿溶液酸度升高 ($\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$), 即 pH 值降低, 这样成矿流体中呈络合物的 Au, 由于 pH 和 Eh 值改变, 或硫化物发生稀释, 并使 Cl^- 、 HS^- 活度降低, 导致胶体离子和络合物很不稳定, 分解出雄黄和雌黄等硫化物。

综上所述, 在成矿流体演化过程中, 由于沸腾作用和混合作用及流体温度的降低, 使成矿物质发生沉淀, 从而形成雄黄矿床。

参 考 文 献

- 1 卢焕章等. 包裹体地球化学. 北京: 地质出版社, 1990.
- 2 李秉伦等. 矿物中包裹体气体成分的物理化学参数图解. 地球化学, 1986 (2): 126~137.
- 3 刘昌涛等. 湖南石门雄黄矿床流体包裹体地球化学. 化工矿产地质, 1997 (3): 183~187.
- 4 Bondar R J. A method of Calculating fluid inclusion Volumes based on vapor bubble diameters and P-V-T-X properties of inclusion fluids. Econ. Geol. 1983, 78 (3): 535~543.
- 5 Drummond S E, Ohmoto H. Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. Econ. Geol., 1985, 80: 126~147.